

수용액 중의 염료 제거를 위한 폐수처리공정의 특성(2)
- 반응성염료의 오존산화 및 섬유상활성탄 흡착 처리 -

한명호* · 허만우¹

경일대학교 신소재환경공학과, ¹경일대학교 섬유패션학부

Characteristics of The Wastewater Treatment Processes for The
Removal of Dyes in Aqueous Solution(2)
- Ozonation or ACF Adsorption Treatment of Reactive Dyes -

Myung Ho Han* and Man Woo Huh¹

Dept. of advanced materials and environmental engineering, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

¹School of textile and fashion technology, Kyungil University, Kyungsan 712-701, Korea

(Received: October 12, 2006/Revised: November 10, 2006/Accepted: November 17, 2006)

Abstract— This study was carried out to treat the aqueous solutions containing reactive dyes(RB19, RR120 and RY179) by the Ozone demand flask method and adsorption process using activated carbon fiber(ACF) which are one of the main pollutants in dye wastewater. Ozone oxidation of three kinds of the reactive dyes was examined to investigate the reactivity of dyes with ozone, competition reaction and ozone utilization on various conditions for single- and multi-solute dye solution. Concentration of dyes was decreased continuously with increasing ozone dosage in the single-solute dye solutions. Competition quotient values were calculated to investigate the preferential oxidation of individual dyes in multi-solute dye solutions. Competition quotients(CQ_i) and values of the overall utilization efficiency, η_{O_3} , were increased at 40mg/l of ozone dosage in multi-solute dye solutions. ACF(A-15) has much larger specific surface area(1,584m²/g-ACF) in comparison with granular activated carbon adsorbent (F400, 1,125m²/g-GAC), which is commonly used, and most of pores were found to be micropores with pore radius of 2nm and below. It was found that RB19 was most easily adsorbed among the dyes in this study. In the case of PCP (*p*-chlorophenol) and sucrose, which are single component adsorbate, adsorption capacities of ACF(A-15) were in good agreement with the batch adsorption measurement, and saturation time predicted of ACF columns for these components was also well agreed with practically measured time. But in the case of reactive dyes, which have relatively high molecular weight and aggregated with multi-components, adsorption capacities or saturation time predicted were not agreed with practically measured values.

Keywords: ozone oxidation, reactive dye, competition quotients, adsorption, activated carbon fiber(ACF)

1. 서 론

최근 섬유의 고품질화 및 다양한 수요에 의해 염색공정의 발전과 함께 많은 양의 염색폐수가 발생되고 있으며, 상당한 양의 염료가 이들 염색폐수에 함유되어 배출된다. 이러한 염색폐수의 주성분의 하나인 반응성염료는 분자량이 비교적

큰(M.W.: 618~1,221) 고분자성 물질로서 생물학적 난분해성 오염물질이다. 화학구조는 염료분자 중에 아미노기(-NH₂) 또는 수산기(-OH)와 반응할 수 있는 활성반응기를 가지며, 이것이 아미노기나 수산기를 가지고 있는 섬유와 반응하여 염색 된다¹⁾. 현재 염색폐수에 함유된 색도, 난분해성 유기물질의 제거를 위하여 생물학적 처리,

*Corresponding author. Tel: +82-53-850-7186; Fax: +82-53-851-9523; e-mail: mhhan@kiu.ac.kr

화학적 처리를 행하고 있으나 단일 수처리 공정으로는 완벽한 제거가 어려우며, 특히 화학약품을 이용한 화학적 처리공정은 처리 후에도 2차 오염을 유발함으로 그 효과 면에서는 여전히 많은 문제점이 지적되고 있다²⁾. 폐수 중의 오염물질은 부유성 물질, 콜로이드성 물질 및 용해성 물질의 3가지 형태로 분류 할 수 있다. 폐수 중의 이들 입자의 크기와 형태는 폐수처리 공정에 큰 영향을 미치며 비교적 입자가 큰 부유물질은 처리하기 용이하나 콜로이드성 물질 및 용해성 물질은 처리가 어렵기 때문에 단일공정에서는 완벽한 제거가 불가능하다³⁾. 염색폐수 중의 유기오염성분을 처리하는 주 공정으로는 크게 응집공정, 활성탄흡착, 오존산화 등의 물리화학적 처리공정과, 활성오니공정 및 생물막 공정과 같은 생물학적 처리공정으로 대별할 수 있다^{4,7)}. 선진국에서는 이미 오존산화공정을 이용하여 염색가공 후에 배출되는 폐수에 함유된 합성염료와 각종 호제 및 계면활성제를 처리하기 위한 목적으로 주로 사용이 되고 있으며, 활성탄 흡착공정을 병행함으로써 미량 유기오염물까지 제거할 수 있어 폐수를 다시 공업용수로 사용하는 적극적 환경오염 대책을 수립하고 있다⁸⁾. 오존은 자연계에서 불소 다음으로 강력한 산화력을 가지고 있으므로 이를 이용하여 유기물 뿐 만 아니라 염료의 발색단을 쉽게 분해할 수 있기 때문에 색도 제거에 있어서도 매우 효과적이며, 수중에서 오존 및 반응생성물에 의한 2차적 오염이 없고, 염소 및 기타의 탈색제와 같이 유해한 유기염소화합물 등을 생성하지 않는다⁹⁾. 공기 또는 산소를 원료로 하여 필요한 양의 오존을 생산할 수 있으므로 저장이나 운반이 필요 없고, 전압 조절에 의해 제어가 가능하며, 자동화 시스템 구축이 용이하다¹⁰⁾.

Ostrejko에 의하여 약품(염화아연) 및 기체(수증기, 이산화탄소)를 이용한 활성탄 제조법이 특허로서 발표되어 활성탄이 출현하게 된 이후 활성탄 흡착공정은 수처리 공정에서 미량 유기 오염물의 제거에 널리 이용되어 왔으며, 많은 연구자들에 의해서도 수중의 유기 오염물의 제거를 위한 활성탄 흡착공정의 효율성에 관하여 연구되어 왔다¹¹⁻¹⁴⁾. 최근 입상 활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)의 단점을 보완하고, 더욱 우수한 물리적 특성을 가진 섬유상 활성탄(Activated Carbon Fiber, ACF)이 개발되어 대기 및 수처리 공정에 이용되게 되었다. 섬유상 활성탄(ACF)은 입상 활성탄(GAC)

과 달리 세공구조가 micro-pore만으로 구성되어 있어 흡착거리가 짧아서 흡착속도가 매우 빠르고, 비표면적이 매우 넓어 흡착능이 우수하다. ACF의 직경은 보통 $10\mu\text{m}$ 정도로서 분말활성탄의 입경에 비해 $\frac{1}{5} \sim \frac{1}{10}$ 정도로 작아서 종래의 활성탄과 비교할 때 비표면적이 상당히 넓고, 총 세공용적도 큰 장점이 있으며, 분말 활성탄, 입상 활성탄보다 활성탄 단위 무게 당 더 많은 흡착질을 흡착할 수 있어 그 적용 범위가 넓고, 또한 흡착량이 타 종류의 활성탄에 비하여 크므로 장치의 소형화가 가능한 장점을 갖고 있다¹⁵⁾. 본 연구에서는 염색공정으로부터 배출되는 염색폐수의 난분해성 오염성분인 수용액 중의 염료(반응성염료)를 효과적으로 제거하기 위하여 단성분 반응성염료의 수용액 및 혼합성분 반응성염료의 수용액에서 오존과 반응성염료와의 반응성 및 오존에 의한 반응성염료의 분해능을 조사하여 오존에 의한 반응성염료의 효율적 제거방안을 제시하고, 혼합성분 수용액에서의 경쟁반응, 오존이용 효율 등을 조사하여 수용액 중의 염료를 효과적으로 처리하기 위한 기초를 제시하고자 한다. 또한 활성탄 섬유를 이용하여 수용액중의 반응성염료를 흡착공정으로 처리할 경우, 활성탄 섬유에 대한 흡착능과 입상 활성탄의 흡착능을 비교 검토하고, 회분식 흡착반응 및 ACF 칼럼을 이용한 플랜트실험을 통하여 흡착공정에 의한 반응성염료의 제거특성을 조사하였다.

2. 실험

Fig. 1은 처리대상물질의 특성과 수처리 단위 공정과의 관계를 나타낸 것이다. 수중의 염료와

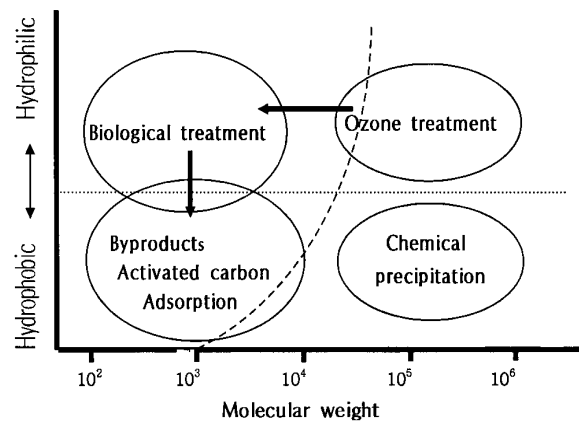


Fig. 1. Treatment characteristics of unit operation.

같이 분자량이 비교적 크고, 친수성이 강한 물질은 강한 산화력을 가진 오존을 이용하여 분해시키면 매우 좋은 처리효율을 얻을 수 있으며, 오존산화에 의하여 완벽히 분해되지 않고 잔류하는 저분자성 반응생성물은 생물학적 처리 또는 활성탄 흡착공정에 의하여 완벽하게 처리할 수 있고, 이러한 수처리 단위공정 중 화학적 응집공정은 처리대상 물질의 특성이 소수성이고, 비교적 분자량이 큰 고분자 물질을 처리할 경우 효과적이라고 보고되고 있다¹⁶⁾.

2.1 재료 및 장치

본 실험에 사용된 반응성염료는 C.I. Reactive Blue 19(RB19), C.I. Reactive Red 120(RR120) 및 C.I. Reactive Yellow 179(RY179)를 사용하였고, 흡착실험에서 비교 시험물질로서 *p*-chlorophenol와 Sucrose를 사용하였다. 염료의 분자구조 및 UV-VIS 흡수파장(λ_{max})은 Table 1에 나타내었다.

이들 염료는 섬유와의 결합력 면에서 볼 때, 이전까지의 염료가 섬유소재 섬유의 -OH기와 강력한 화학결합을 하는 구조가 없었는데 이를 해결하고자 ICI회사에 의하여 1956년에 개발된 Procion이라는 명칭을 가지고 있는 반응성염료이다.

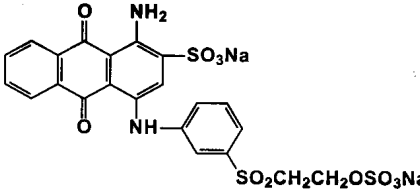
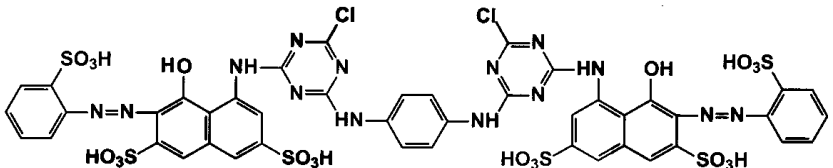
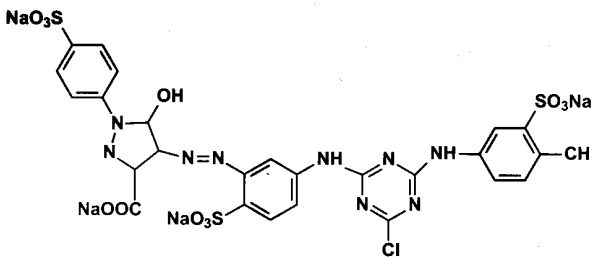
반응성염료는 분자 중에 아미노기(-NH₂) 또는 수산기(-OH)와 반응 할 수 있는 활성반응기를 가지며, 이것이 아미노기나 수산기를 가지고 있는 섬유와 반응하여 염색된다¹⁷⁾.

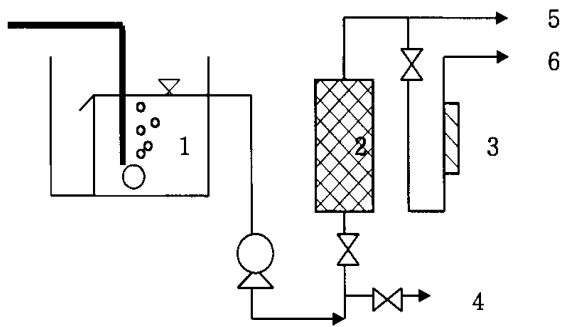
본 실험에서는 공기를 원료로 하여 오존을 발생하는 오존발생기(발생량 100g-O₃/hr, 기보산업)를 사용하였으며, 반응기인 Ozone demand flask는 경질유리로 760ml가 되게 제작하여 사용하였다. 실험에 사용한 흡착제는 섬유상활성탄(A-15, Osaka Gas Co.) 및 상용되는 입상활성탄(F400, Calgon Co.)을 사용하였고, 흡착실험에 사용한 장치는 Fig. 2에 나타내었으며 칼럼흡착공정에서 정기적으로 시료를 채취하기 위해 Fraction collector(Biorad Model 2128)을 사용하였다. 이들 장치의 설계 parameter는 Table 2에 나타내었다.

시료수 중의 염료농도를 분석하기 위해서 UV-spectrophotometer(Shimadzu, Model 2201)를 사용하였으며, Table 1에 나타 낸 반응성 염료의 흡수파장(λ_{max})에서의 흡광도를 염료의 잔류농도로 하였다.

TOC농도를 분석하기 위하여 Total Organic Carbon Analyzer(Shimadzu, Model 5000A)를 사용하였다.

Table 1. Characteristics of dyes used in this experiment


C. I. Reactive Blue 19(M.W. : 626.54, Wavelength of λ_{max} : 592nm)

C. I. Reactive Red 120(M.W. : 1,338.07, Wavelength of λ_{max} : 543nm)

C. I. Reactive Yellow 179(M.W. : 771.9, Wavelength of λ_{max} : 409nm)



- 1. Feed solution
- 2. Activated carbon fiber packed column
- 3. Flow meter
- 4. Sampling port of influent
- 5. Sampling port of effluent
- 6. Effluent

Fig. 2. Schematic diagram of bench scale plant.

Table 2. Design parameters of bench scale plant

Items	Values	Unit
Column diameter	14.5, 8	mm
Bed depth	100, 270	mm
Column volume	16.5, 13.6	cm ³
Aqueous flow rate	120, 60	ml/h
Surface loading	73, 119.5	ml/cm ² ·h
Space velocity(SV)	7.3, 4.4	h ⁻¹
Upflow velocity	0.72, 0.12	m/h
Empty bed contact time	8.3, 13.6	min
ACF packing density	0.11, 0.12	g/cm ³

2.2 실험 방법

오존은 전압과 공기유량을 유량계로 적절히 조절하면서 발생시키고, 발생된 오존농도를 측정하였다. Ozone demand flask를 이용하여 시료수를 가득 채운 다음에 일정량의 오존가스를 주입한 후 flask를 2분간 흔들어서 접촉시키고 4분간 반응시킨 다음 시료수 100ml를 분취하여 잔류오존을 측정하였다. 그리고 일정시간 반응 후 시료수에 질소기체를 5분 이상 통과시켜 오존을 분리시킨 후 분석 항목별로 실험을 하였다. 이들 시료 중 잔류오존의 농도는 Indigo colorimetric Method로 분석하였다¹⁸⁾. 섬유상 활성탄(ACF) 및 입상활성탄(GAC)에 대한 수용액중의 반응성염료, 산성 및 분산성염료의 흡착능을 조사하기 위하여 회분식 흡착실험을 행하였으며, 전처리로서 ACF 및 GAC에 부착된 불순물의 영향을 배제하기 위하여 증류수가 담긴 비이커에서 활성탄을 넣어 2시간 정도 끓인 후 다시 증류수로 세척하여 120℃의 건조기에서 48시간 이상 건조 시킨 후 실험을

행하였다. ACF 및 GAC를 상업용 시판품인 반응성염료 RB19, RY179 및 RR120에 대하여 우선 50-800mg/l로 조제한 가공수용액 300ml에 일정량의 ACF 및 GAC을 주입 후 20℃의 진탕 항온조에서 24시간 흡착 반응시켜 등온흡착실험을 행하였다. 시료수중의 물질의 농도는 총유기탄소농도 분석기(Shimadzu TOC/5000A) 및 UV/VIS spectrophotometer(Varian Cary 3)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오존산화처리

3.1.1 단성분 수용액에서의 오존산화

단성분 수용액에서 염료와 오존과의 반응성을 조사하기 위하여 오존의 주입농도에 따른 염료의 농도변화를 Fig. 3에 도시하였다. 이 때 반응조건은 pH 7, 접촉시간 2분, 반응시간 4분이며, 염료의 초기농도는 30mg/l, 반응온도는 20℃이었다. 주입오존농도의 증가에 따라 시험염료들이 비교적 잘 분해되어 농도가 지속적으로 감소되는 경향을 나타내었다. 오존을 40mg/l 주입한 경우, RR120이 이들 시험염료 중 가장 오존과의 반응성이 우수하여 90.60%의 제거율을 나타내었으며, RB19 및 RY179는 각각 80.63% 및 57%가 제거되었다. 이들 3종류의 반응성염료 중 RR120이 오존과의 반응성이 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에는 일정량의 오존을 주입한 후 반응시간의 경과에 따른 TOC농도 변화를 나타낸 것이다. 염료의 초기농도는 3mg/l이며, 접촉시간은 1분 그리고 오존주입량은 40mg/l이다. 오존과의 접촉시간인 1분 이내에 오존과의 직접산화반응에

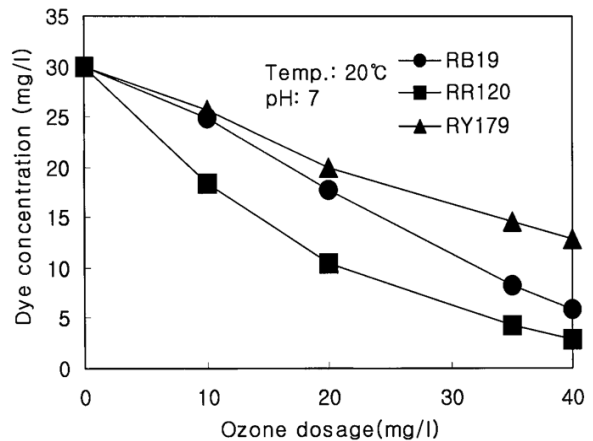


Fig. 3. Changes of dye concentration with ozone dosages in single-solute solutions.

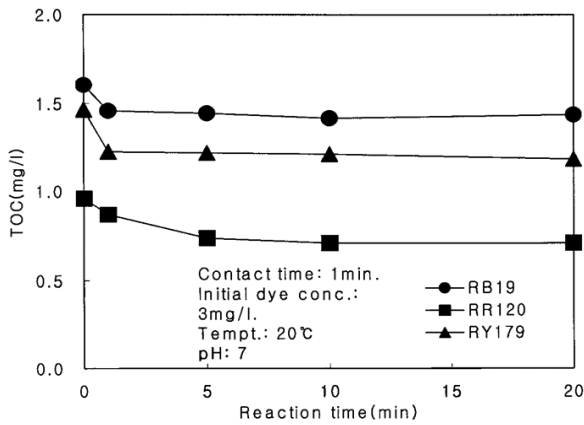


Fig. 4. Changes of TOC concentration with ozonation time in single-solute solutions.

의해 TOC가 현저히 제거되는 경향을 나타내고 있으며, 접촉시간 1분 이후의 반응시간 동안에는 점차적으로 TOC제거율이 저하됨을 알 수 있다. 수용액중의 잔류오존농도를 측정된 결과, 접촉시간 1분 이후부터는 거의 잔류오존이 없으므로 반응시간에 따른 TOC농도변화는 OH라디칼에 의한 농도감소임을 알 수 있다. 그러므로 주입된 오존은 염료와의 직접산화반응에 의해서 염료의 발색단을 분해하는데 대부분 소비된 것으로 판단된다.

3.1.2 혼합성분 수용액에서의 오존산화

Fig. 5에는 RB19, RR120 및 RY179 3종류의 혼합염료 수용액의 주입오존농도에 따른 염료의 잔류농도를 도시하였다. Fig.3에 나타난 단성분 수용액에서의 처리결과와는 달리 3종류의 염료 중 RB19가 가장 오존에 의하여 제거가 잘 되는 것으로 나타났으며, RY179는 거의 제거가 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 주입오존농도 40mg/l에서 RB19의 제거율은 50.53%로서 RY179에 비하여 40.6% 더 높은 제거율을 나타내었으며, 이때 RR120의 제거율은 30.77%로서 RY179에 비하여 20.84% 더 높은 제거율을 나타내었다. 오존이 각 염료에 대한 반응성의 순서는 단성분 수용액에서는 RR120 > RB19 > RY179이었으나, 혼합 수용액에서는 RB19 > RR120 > RY179이었다. Fig. 6은 RB19, RR120 및 RY179의 혼합성분 수용액을 일정량의 오존농도로 산화시킬 경우, 반응시간에 따른 3종류의 염료들에 대한 농도변화를 도시한 것이다. 혼합 수용액에서 반응시간에 따른 염료의 제거는 대부분 접촉시간 1분 이내에 염료의 제거가 이루어 졌으며, 1분 이후의 반응시간 동안

에는 염료의 제거는 더 이상 이루어지지 않았다. 각 반응시간에서 잔류오존을 측정하였으나, 잔류오존의 농도는 0mg/l이었으며, 반응시간에 따른 색도의 변화도 없었다. 이를 볼 때 오존산화에 의한 수용액중의 반응성염료의 제거는 OH 라디칼 반응 보다는 대부분 오존의 직접산화반응에 의한 것임을 알 수 있다. RB19, RR120 및 RY179 3종류의 염료가 1 : 1 : 1로 혼합된 수용액 중에 일정농도의 오존을 주입한 후 접촉시간인 1분 동안의 반응성염료의 제거율을 보면 RB19가 40.83%이고, RR120이 25.77%이며, RY179가 6.83%이었다.

3.1.3 경쟁반응 및 오존이용계수

각각의 혼합염료 수용액에서 오존산화시 경쟁반응결과를 조사하기 위하여 반응계수, CQ_i(Competition quotient)를 각 염료에 대하여 구하였다.

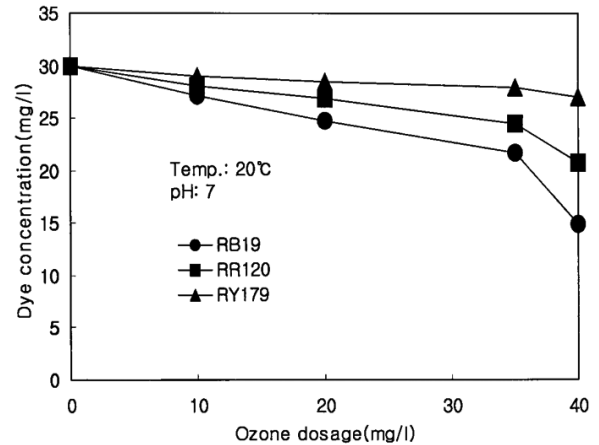


Fig. 5. Changes of dye concentration with ozone dosages in a triple-solute solution.(RB19 + RR120 + RY179)

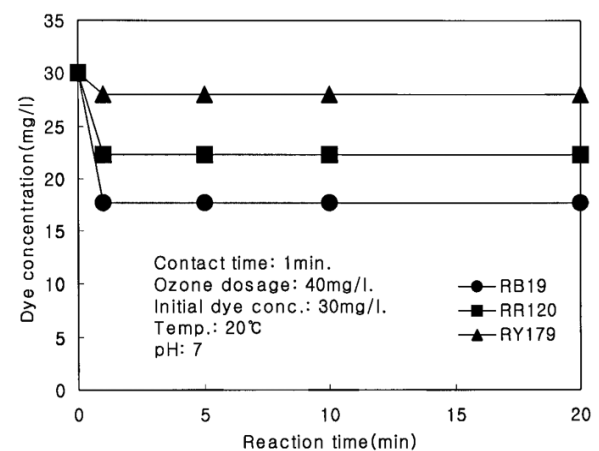


Fig. 6. Changes of dye concentration with ozonation time in a triple-solute solution.(RB19 + RR120 + RY179)

단일염료성분과 반응한 오존의 전체 소비량에 대한 분율, $F_{i(e)}$ 는 다음과 같이 계산 할 수 있다¹⁹⁾.

$$F_{i(e)} = \frac{b_i \Delta C_i}{\Delta CO_3} \quad (1)$$

where,

ΔC_i : change in concentration of dye i [mg/l]

b_i : stoichiometric ratio of dye i [ozone(mg)/dye i (mg)]

ΔCO_3 : ozone dose for associated time period [mg/l]

그리고, 혼합수용액에서 각 염료의 오존소비분율, $F_{i(M)}$ 은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$F_{i(M)} = \frac{b_i \Delta C_{i(M)}}{\Delta CO_3} \quad (2)$$

where,

$\Delta C_{i(M)}$: change in concentration of dye i in mixed solution [mg/l]

만일 오존과 각 염료가 비슷한 농도비에서 상호영향을 받지 않고 자유롭게 오존과 반응을 했다면 $F_{i(M)} = F_{i(e)}$ 이어야 하며, 또 $F_{i(M)} \neq F_{i(e)}$ 이라면 이것은 상호경쟁반응의 영향일 것이다. 그러므로 경쟁반응계수를 $F_{i(M)} / F_{i(e)} = CQ_i$ (Competition quotient)로 정의하고, 혼합물중 특정염료의 경쟁반응계수, $CQ_i > 1$ 이면 그 물질은 오존과 선택적으로 반응하고, $CQ_i \leq 1$ 이면 비선택적으로 반응함을 의미한다. RB19, RR120 및 RY179의 혼합성분수용액에서 주입오존농도에 따른 경쟁반응계수를 조사하여 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다.

RB19, RR120 및 RY179 3종류 염료 모두 CQ_i 가 1이하로 나타나 오존과 비선택 반응을 하는

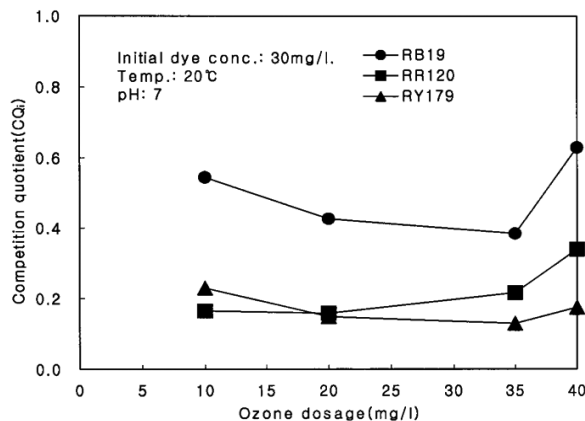
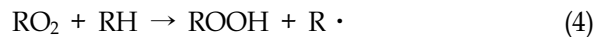


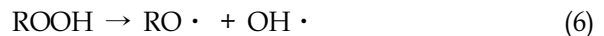
Fig. 7. Competition quotients for dyes in a triple-solute solution with ozone dosages.(RB19 + RR120 + RY179)

것으로 조사되었다. 이들 3종류의 염료 중 RB19가 가장 선택성이 우수하였으며(CQ_i 0.38-0.63), RR120(CQ_i 0.16-0.34) 및 RY179(CQ_i 0.13-0.17)는 매우 낮은 CQ_i 수치를 나타내었다. 전반적으로 볼 때 주입오존농도가 낮을 때 보다 높을 경우(40mg/l)에서 오존과의 반응이 향상되어 CQ_i 가 높게 나타난 것을 알 수 있었다.

화학반응에서 각 물질간의 화학양론적 비는 일정하겠지만 실제 오존에 의한 물질의 산화반응은 기/액 접촉에 의한 물질전달의 지배를 받는다. Hoigne는 수용액에서 유기물과 오존의 산화반응을 직접산화반응과 OH 라디칼에 의한 2차적인 산화반응으로 설명하였다²⁰⁾. 또한 Uri는 오존의 분해시 생성되는 R 라디칼의 자동산화공정을 제시하였는데, 그는 자유라디칼의 생성비에 대하여 산소의 농도가 상대적으로 클 때는 다음의 반응으로 진행되고, 자유라디칼의 이용효율이 낮아 하더라도 오존의 총괄상대이용효율은 증가되어 100% 이상이 된다고 하였다²¹⁾.



Hydroperoxide는 다음과 같이 분해된다.



연쇄종말반응(chain terminating reaction)은 다음과 같다.



그래서 물질 1mg에 대한 오존의 화학양론적 비는 각 물질의 초기농도와 접촉시간 등에 따라 달라진다.

혼합성분수용액에서 오존주입량, 각 염료의 농도 등을 고려한 오존의 이용효율을 검토하기 위하여 오존의 총괄상대 이용률을 조사하였다. 오존의 총괄상대 이용률(Overall relative utilization efficiency, η_{O_3})이라고 다음과 같이 정의하였다²²⁾.

$$\eta_{O_3} = \left(\frac{\sum b_m \sum C_m}{\sum O_{3,m}} \right) / \left(\frac{\sum b_s \sum C_s}{\sum O_{3,s}} \right) \quad (10)$$

where,

b_s : stoichiometric ratio of dye in single-solute solution [ozone dose(mg)/dye(mg)]

b_m : stoichiometric ratio of dye in multi-solute solution [ozone dose(mg)/dye(mg)]

C_s : change in concentration of dye in single-solute solution [mg/l]

C_m : change in concentration of dye in multi-solute solution [mg/l]

$\sum O_{3,s}$: consumed ozone in single-solute solution [mg/l]

$\sum O_{3,m}$: consumed ozone in multi-solute solution [mg/l]

Fig. 8은 혼합성분 수용액에서 주입오존농도에 따른 각 염료의 제거시 주입오존농도에 따른 오존의 총괄상대 이용률을 나타낸 것이다. 주입오존농도가 35mg/l까지는 오존의 총괄상대 이용률이 0.8부근에서 큰 변화를 보이지 않았으나, 주입오존농도 40mg/l에서는 오존의 총괄상대 이용률이 1.2로 급격히 증가하여 매우 우수한 오존이용률을 나타내었다. 이는 주입오존농도를 40mg/l 이상으로 높이는 것이 3종류의 염료 혼합수용액의 오존산화시 오존의 총괄상대 이용률을 높일 수 있다는 결과를 나타내고 있다.

3.2 섬유상활성탄(ACF)에 의한 흡착처리

3.2.1 섬유상활성탄(ACF)의 특성

최근 많이 이용되고 있는 ACF의 물리적 특성을 조사하기 위하여 질소기체를 이용한 흡착장치로서 ACF의 비표면적, 총 세공용적, 평균 세공반경, 세공분포 등을 조사하였다. ACF의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller)모델을 이용하여 구하였으며, 조사된 ACF(A-15)의 특성을 Table 3에 나타내었다. 비표면적은 1,584m²/g 으로서 현재 널리 이용되고 있는 일반적인 입상활성탄의 비표면적 1,000m²/g 과 비교할 때 거의 1.5배 정도의 매우 넓은 비표면적을 갖고 있다.

ACF(A-15)의 세공분포는 Dollimore-Heal method에 의하여 구하였는데, IUPAC 세공분류기준에 의하면 세공반경이 2nm이하의 micropore가 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있으며, 세공반경이 2.5nm이상의 세공은 거의 존재하지 않았다. 여기서 세공의 면적, S_p 및 세공의 용적, V_p를 측정, 계산한 결과 각각 455m²/g-ACF 및 0.267cm³/g-ACF로 나타났다.

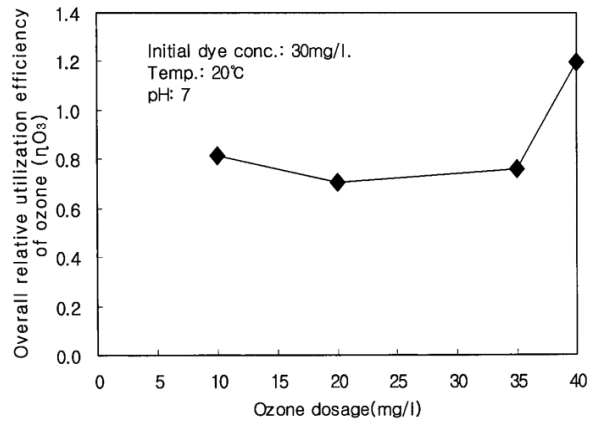


Fig. 8. Overall relative utilization efficiency of ozone in triple-solute solutions with ozone dosages.

Table 3. Characteristics of Activated Carbon Fiber(A-15)

Item	Value	Unit
BET specific surface area	1,584	m ² /g-ACF
Total pore volume	0.748	mL-N ₂ (liq.) /g-ACF
Assuming cylindrical pore (R = 2×V/s)	0.94	nm
Amount N ₂ adsorbed(V _m)	363.9	mL(STP) /g-ACF
Adsorption energy const.(C)	264.8	-

3.2.2 반응성 염료의 등온흡착

섬유상 활성탄(ACF) 및 입상 활성탄(GAC)에 대한 반응성 염료(RB19, RY179, RR120)의 흡착능을 조사하기 위하여 염료 종류별로 회분식 등온흡착 실험을 행하였는데, 진탕 항온수조에서 24시간 반응시킨 후 수용액의 TOC농도를 분석하였다. 이들 물질의 회분식 흡착실험 결과를 Freundlich식에 의하여 도시하여 Fig. 9에 나타내었다. Freundlich가 제안한 등온흡착식은 다음과 같다.

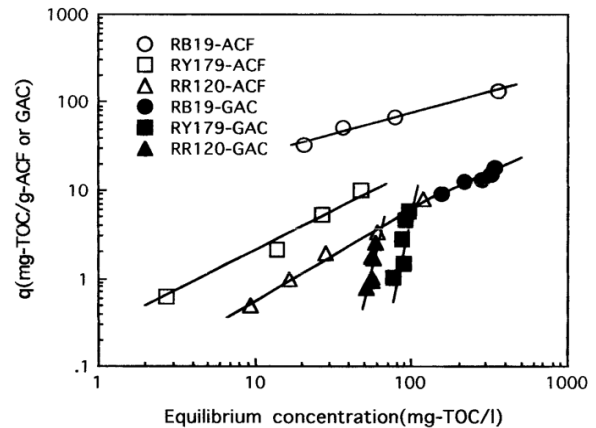


Fig. 9. Adsorption isotherms of dyes on ACF and GAC.

$$q = k C^n \quad (11)$$

여기서 q 는 기질의 평형농도, C 는 흡착된 기질의 양, k 는 상수이며, $1/n$ 은 기울기이다. Fig.9는 ACF와 GAC의 흡착능을 비교하기 위하여 실험 모델물질 3종을 이용하여 20°C에서 흡착실험 후 Freundlich식에 의하여 plot한 것이다. 이 결과를 보면 실험농도의 범위에서 직선성이 매우 좋게 나타났으며, 평형농도가 100mg/l이하인 영역에서는 RB 19가 다른 염료보다 ACF 및 GAC에서 흡착성이 훨씬 우수하고 반응염료 3종 모두 GAC보다는 ACF에 대해 흡착성이 훨씬 우수하게 나타났다. 이것은 실험에 사용한 모델 물질은 비교적 분자량이 큰 물질이나, 활성탄의 특성에서 알 수 있듯이 비표면적과 세공구성이 훨씬 우수한 ACF에 흡착성이 좋았으며, 본 실험의 염료의 농도범위에서 수용액중의 반응성 염료의 흡착에는 GAC보다 ACF가 적합함을 알 수 있었다. 실험에서 구한 Freundlich식의 상수인 k 와 $1/n$ 을 Table. 4에 나타내었다.

Table 4. Freundlich parameters of ACF and GAC (20°C)

Item	k (mg/g)/(μg/l)	1/n (-)	Adsorbent
RB19	8.744	0.4673	ACF
RY179	0.2190	0.9581	"
RR120	0.0492	1.057	"
RB19	0.2465	0.7194	GAC
RY179	3.7×10^{-15}	7.674	"
RR120	3.48×10^{-15}	8.376	"
<i>p</i> -chlorophenol	84.25	0.298	ACF
Sucrose	11.63	0.335	"

Table 5. Adsorption capacity and saturation time

Items	RB19	RY179	RR120	<i>p</i> -chlorophenol ³⁾	sucrose ⁴⁾
Batch adsorption amount, q_t (mg-TOC/g-ACF)	23.3	297.52	6.4	156.6	23.36
Column adsorption amount, q_t (mg-TOC/g-ACF)	9.6 ¹⁾	55.25 ¹⁾	2.0 ¹⁾	134.1	20.8
Theoretically calculated saturation time, t_0 (h)	8.2	5.6	5.9	209.6	63.9
Practical saturation time, t_0 (h)	N.E. ²⁾	N.E. ²⁾	2.6	210.5	61.6

1) Adsorption amount up to theoretically calculated saturation time, t_0

2) Not estimated

3), 4) Reference data

3.2.3 흡착능 및 포화시간

회분식 흡착실험 및 칼럼을 이용한 흡착실험에서 피흡착물질의 흡착능(adsorption capacity)은 다음의 식에 의해 계산할 수 있다.

$$q_t = \frac{F}{M} \int_0^t [C_{i,t} - C_{e,t}] dt \quad (12)$$

where,

q_t : adsorption amount of substrate for elapsed time, t [mg-TOC/g-ACF]

F : flow rate[l /h]

t : elapsed time of ACF packed bed [h]

$C_{i,t}$, $C_{e,t}$: TOC concentration of influent and effluent [mg/l]

M : mass of ACF[g]

(11), (12) 및 (13)식을 이용하여 칼럼에 의한 흡착 시 이론적 포화시간까지의 물질의 흡착량, q_t 및 칼럼 내에서 흡착반응이 종결되는 포화시간, t_0 을 조사한 결과를 Table. 5에 나타내었다.

Table. 5에 나타난 시료 중 PCP(*p*-chlorophenol) 및 sucrose는 단성분 물질로서 여러 종류의 성분으로 구성된 반응성염료와의 실험결과를 비교하기 위하여 시료로 선정하여 실험을 수행하였다. Table. 5에서 보는 바와 같이 PCP 및 sucrose의 회분식 흡착량과 칼럼을 이용한 흡착량은 매우 잘 일치되었으나, 반응성염료인 RB19, RY179 및 RR120에 대한 칼럼의 흡착량은 각각 9.6, 55.25 및 2.0 (mg-TOC/g-ACF)로서 회분식 실험에 의하여 조사된 결과와는 큰 차이를 나타내고 있다. 반응성염료의 경우 회분식 실험의 흡착량 보다 칼럼에 의한 실험의 흡착량이 매우 낮은 값을 나타내는 것은 회분식 실험에서 물질의 확산이

우수하며, 다성분(염료 + 조제)으로 집합(agggregation)되어 구성된 물질들 간의 경쟁흡착에 의한 영향으로 판단된다^{23,24}). 그리고 ACF칼럼 내에서 흡착반응이 종결되는 포화시간(saturation time), t_0 는 다음 식을 이용하여 예측할 수 있다.

$$t_0 = \frac{p_b q_0 L}{C_0 u} \quad (13)$$

where,

- p_b : packing density of ACF [mg/l]
- q_0 : the amount adsorbed(dye) in equilibrium with the inlet concentration, C_0 [g-TOC/g-ACF]
- L : length of ACF packed bed [m]
- C_0 : inlet concentration of dye [mg-TOC/ l]
- u : flow velocity of solution [m/h]

(13)식을 이용하여 이론적 포화시간을 계산한 결과 PCP 및 sucrose의 경우 이론적으로 계산된 포화시간은 각각 209.6 및 63.9시간으로서 실제 측정된 포화시간인 210.5 및 61.6시간과 매우 잘 일치됨을 알 수 있다. 그러나 반응성염료의 경우, RB19, RY179는 ACF칼럼에서 통과유량의 증가에 따라서 포화상태에 이르지 못하여 실제 포화시간의 측정이 불가능하였으며, 측정된 RR120에 대한 포화시간은 2.6시간으로서 이론적 계산치인 5.9시간의 절반에도 미치지 못하였다. 이러한 반응성염료의 ACF칼럼의 흡착실험결과는 전술한 바와 같이 단성분 물질이 아닌 다성분 물질들(염료+조제)로 집합되어 구성된 염료의 특성에 기인한 것으로 생각된다.

3.2.4 반응성 염료의 경쟁흡착

세 종류의 반응성염료를 단성분 수용액 상태에서 각각 ACF칼럼을 통과시켜 그 파과곡선(break-through curve)을 Fig.10에 나타내었다. 이들 세 종류의 염료에 대한 결과를 보면, 회분식 등온흡착 실험에서 세 가지 시료염료 중 피흡착능이 가장 저조한 RR120은 가장 먼저 ACF칼럼 내에서 포화상태에 도달하여 매우 적은 양이 흡착되었으며, 피흡착능이 가장 우수한 RB19는 포화상태에 도달하는데 많은 양의 염료가 소요되어 Fig.9에 나타낸 회분식 등온흡착실험의 결과와 매우 잘 일치됨을 알 수 있다. Fig.10에 도시한 바와 같이 파과곡선이 단성분 물질의 흡착실험 결과와 같이 S자 형태의 곡선이 되지 않고, 변형된 형태의 곡

선을 나타내는 것은 앞서 기술한 바와 같이 이들 염료의 특성에 의한 것으로서 다성분 분자들이 집합(agggregation)되어 염료를 구성하고 있기 때문에 예측하기 어려운 결과를 나타낸 것으로 사료된다. 회분식 실험 결과를 이용하여 계산된 예측포화시간과 실제 칼럼에서의 포화시간은 다소 차이가 있는데, 예측포화시간은 회분식 등온흡착 실험으로부터 계산된 값이며, 회분식 실험에서 물질의 확산속도가 실제 칼럼 내에서의 확산속도보다 빠르며, 칼럼 내에서 ACF로의 확산속도가 회분식 실험 조건에서의 확산속도보다는 훨씬 느린데 기인되는 것으로 보인다. 섬유소계와 염료의 염색과정에서 염색정도 검사는 염착량의 대소를 비교함으로써 간이시험을 할 수 있는데, 염료의 분자량이 비교적 클수록 확산속도가 느리며, 확산속도가 느리면 단위 섬유소계당 염착량이 적게 된다고 보고되고 있다^{17,24,25}). 활성탄 흡착공정에서의 확산속도는 비교적 저분자이며 단성분 물질인 경우, PCP 및 sucrose의 활성탄 흡착공정의 결과에서 알 수 있듯이 흡착속도가 빠르며, 공간유속(space velocity)의 영향이 적음을 알 수 있다. 본 실험에 사용한 반응성 염료들은 비교적 분자량이 큰 물질(M.W: 600~1,200)이며 다성분으로 구성되어 구성 성분들 간의 경쟁적인 흡착반응이 일어나므로 물질의 확산 및 흡착속도에 영향을 미치어 흡착공정에서 피흡착질의 흡착 및 확산속도의 저하를 가져오는 것으로 판단된다.

세 가지 종류의 반응성염료의 혼합수용액으로 ACF칼럼을 통과시킬 때의 파과곡선을 Fig.11에 나타내었다. 실험 모델 물질 중 RR120이 가장 먼저 포화상태에 근접하였으며, 그 다음이 RY179

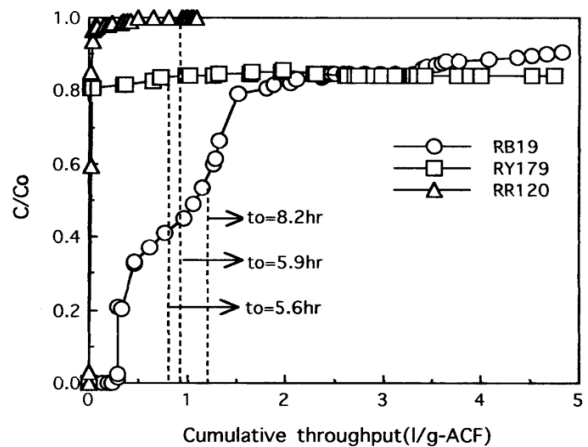


Fig. 10. Breakthrough curves of single-solute solutions in ACF packed column.(RB19, RY179 and RR120)

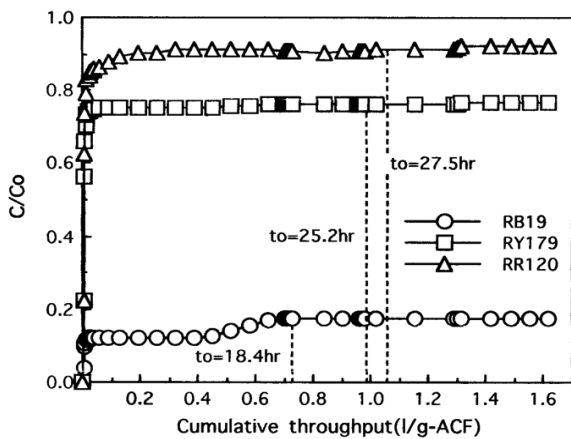


Fig. 11. Breakthrough curves of triple-solute solution (RB19 + RY179 + RR120) in ACF packed column.

및 RB19 순이었다. 회분식 등온흡착실험에서 나타난 것과 같이 ACF에 대해 RB19, RY179, RR120 순으로 흡착이 잘 되며, 이것은 회분식 실험에서의 ACF에 대한 흡착특성과 잘 일치하고 있다. 혼합염료수용액의 통과유량이 0.7 l/g-ACF에 도달하였을 때 세 종류의 염료는 거의 흡착평형에 도달하였으며, 이후 유입유량의 증가에 따라 흡착되는 염료의 농도는 미량 증가되는 경향을 나타내고 있다.

4. 결 론

염료수용액 중에 존재하는 반응성염료(RB19, RR120 및 RY179)의 색도를 효과적으로 제거하기 위하여 오존산화공정 및 활성탄섬유(ACF)를 이용한 흡착공정에 의하여 실험을 수행하였다. 오존산화시 단성분 및 혼합성분의 Ozone demand flask를 이용하여 처리할 경우, 제 조건에서 오존과 각 반응성염료와의 반응성, 혼합성분 수용액에서의 경쟁반응, 오존의 이용효율 등을 조사하였으며, 수용액중의 반응성염료를 흡착공정으로 처리할 경우, 섬유상 활성탄 및 입상활성탄에 대한 염료의 흡착능을 비교 검토하고, 회분식 흡착 및 ACF칼럼을 이용한 플랜트실험을 통하여 반응성염료의 흡착 특성, 흡착능 및 포화시간 등을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 단성분의 반응성염료 수용액에서 오존에 의해 처리할 경우 주입오존농도의 증가에 따라 염료 농도는 지속적으로 감소되었으며, 시험염료 중 RR120이 가장 제거율이 우수하였다. 주입오존농도에 따른 반응성염료의 제거율은 RR120이 90.6%, RB19는 80.63% 및 RY179는 57%이었다.

2. 일반적 경우에는 달리 혼합성분의 염료수용액에서는 비선택적 반응을 하여 3종류의 성분이 혼합된 경우 오존주입에 따른 염료의 제거율은 단성분 수용액에 비하여 매우 낮게 나타났다. RB19, RR120, RY179 3종류의 혼합염료 수용액 중에서 주입오존농도에 따른 염료의 제거율을 조사하였는데, 단성분 수용액에서의 결과와는 달리 3종류의 염료 중 RB19가 가장 오존에 의하여 제거가 잘되는 것으로 나타났다. 각 염료에 대한 오존의 반응성의 순서는 단성분 수용액에서는 RR120, RB19, RY179이었으나, 혼합성분 수용액에서는 RB19, RR120, RY179이었다.

3. 3종류의 혼합성분 수용액에서 경쟁반응을 조사한 결과, 오존에 대한 각 염료의 선택성은 다소 차이는 있었으나, 경쟁반응계수(CQ_i)가 1 이하로서 비선택반응을 하는 것으로 나타났으며, 전반적으로 저농도인 경우보다는 고농도인 경우가 반응성이 향상되었다.

4. 혼합성분 수용액에서의 오존의 총괄상대이용률, η_{O_3} 은 주입오존농도가 35mg/l 이하에서는 낮은 이용률을 나타내다가, 주입오존농도 40mg/l에서 오존이용률이 1.2로 급격히 증가하는 결과를 나타내었다.

5. 섬유상 활성탄(ACF)을 이용하여 질소흡착을 행하여 ACF(A-15)의 비표면적, 세공분포, 세공용적 등 흡착제의 물리적 특성을 조사하였으며, 반응성염료 수용액중의 각 염료 및 기타물질에 대한 흡착실험을 행하여 Freundlich parameter ($k, 1/n$)를 구하였다.

6. 단성분 수용액인 PCP와 sucrose의 경우 흡착능(adsorption capacity)은 회분식 흡착실험의 결과와 잘 일치하였으며, 포화시간(saturation time)의 수학적 예측모델은 측정된 결과와 잘 일치하였으나, 반응성염료에 대한 칼럼의 흡착량은 회분식 실험에서 조사된 결과와는 큰 차이를 나타내었다. 반응성염료의 경우 회분식 실험의 흡착량 보다 칼럼에 의한 실험의 흡착량이 매우 낮은 값을 나타내는 것은 회분식 실험에서 물질의 확산이 우수하며, 다성분(염료+조제)으로 집합(aggregation)되어 구성된 물질들 간의 경쟁흡착에 의한 영향으로 판단된다.

7. 단성분 수용액에서 세 가지 반응성염료 중 RB19가 ACF에 대한 흡착능이 가장 우수하였고 RR120의 흡착성이 가장 저조한 것으로 나타났다. 세 가지 종류의 혼합염료 수용액에서

는 RR120이 가장 먼저 포화상태에 근접하였으며, 그 다음이 RY179 및 RB19 순이었다. 회분식 등온흡착실험에서 나타난 것과 같이 ACF에 대해 RB19, RY179, RR120순으로 흡착이 잘 되며, 이것은 회분식 실험에서의 ACF에 대한 흡착특성과 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 경일대학교 학술연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. I. K. Kim, "New Dyeing Chemistry", Munundang, p.2, 1992.
2. M. H. Han, et al., Chemical Precipitation Treatment for the Disperse Dyes Removal, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **14**(2), 40-50(2002).
3. Y. Y. Yang, The Present Conditions and Countermeasures of Dyeing Wastewater, *J. of Env. Hi-Tech.* p.4, 2-11(1996).
4. M. H. Han, et al., Treatment of Dye-Processing Wastewater by Chemical Precipitation, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **9**(6), 26-32(1997).
5. M. W. Cho, et al., Isolation and Culture Characteristics of Strains for Color Removal of Disperse Dyes, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **12**(1), 25-31(2000).
6. M. H. Han, et al., Ozonation of Reactive Dyes and Control of THM Formation Potentials, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**(2), 34-40(2004).
7. M. H. Han, et al., Adsorption of The Reactive Dyes on Aqueous Solutions and The Changes of THMFPs Using Activated Carbon Fiber, *J. Korean Soc. Water & Wastewater*, **17**(1), 145-155(2003).
8. 宗宮 功, "오존이용수처리기술", 公害對策技術同友會, pp.254-257, 1989.
9. 堺 好雄 外, "오존의下水處理의適用", *用水と廢水* **34**, pp.309-314, 1992.
10. F. L. Evans, "Ozone in Water and wastereater Treatment", Environmental Protection Agency, pp.3-14, 1977.
11. R. Ostrejko, *British pat.*, 14224, 18040(1901).
12. M. H. Han, M. W. Huh and J. S. Lee, Implication of THMFP and Bioactivity in BAC Process, *Environ. Eng. Res.*, **3**(4), 213-221(1998).
13. J. Quinn and V. L. Snoeyink, Removal of Total Organic Halogen by Granular Activated Carbon Adsorbers, *J. AWWA*, **8**, 483-490(1980).
14. Y. Al-Degs, M. A. M. Khraishem, S. J. Allen and M. N. Ahmad, Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent, *Water Res.*, **34**(3), 927-935(2000).
15. M. H. Han, Application of Activated Carbon Fiber for Removal of Organic Pollutants in Liquid and Gaseous Phase, *J. Res. Inst. of Ind. Tech., Kyungil Univ.*, **6**, 191-201(1999).
16. 安武 重雄, 排水處理におけるオゾンの利用, *用水と廢水*, **34**(4), 31(1992).
17. K. J. Yoon, D. S. Ji and J. R. Han, "Theory of Dyeing", Daewoo Publisher, pp.415-452, 1993.
18. APHA, "Standard Method for the Examination of water and waster", 18th, AHPA, AWWA, WEF, pp.4-38, 1992.
19. F. M. Saunder, The effect of solute Competition on Ozonolysis of Industrial dye, *Water Res.*, **17**, 1407-1419(1983).
20. J. Hoigne and H Bader, The Role of Hydroxyl Radical Reactions in Ozonization Processes in Aqueous Solutions, *Water Res.*, **10**, 377-386(1976).
21. N. Uri, "Autooxidation and antioxidants", W. O. Lundberg, Interscience, New York, **1**(2), 1961.
22. Y. K. Park, C. H. Lee and M. H. Han, Utilization and Competition Reaction on Ozonolysis of Micro-Pollutant in Aqueous Solution, *J. of Kor. Soc. Env. Eng.*, **7**, 50-58(1985).
23. A. Johnson, "The theory of coloration of textiles", Dyes Co. Pub. Trust, 2th, pp.266-270, 1975.
24. H. Zollinger, "Color Chemistry", 2th, VCH Pub. Inc., pp.274-291, 1991.
25. K. J. Kim and Y. M. Lee, "Dyeing Chemistry", Hyungseol Publisher, pp.243-259, 1988.